

УДК 541.64:547.759.32

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ДИФЕНИЛАКРИЛАМИДА В РАСТВОРЕ

В.М. Сутягин, О.М. Шепель, А.А. Ляпков

Томский политехнический университет

E-mail: alex@toos.chtd.tpu.ru

Термометрическим и гравиметрическим методами исследована кинетика радикальной полимеризации N-дифенилакриламида в интервале температур от 66 до 80 °С в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты. Определены порядки скорости реакции по мономеру и инициатору, энергия активации полимеризации и энтальпия системы. Установлена корреляция между константой скорости реакции и диэлектрической проницаемостью растворителя.

Ключевые слова:

N-дифенилакриламид, параметры реакционной способности, энергия активации, химические сдвиги, энергия локализации.

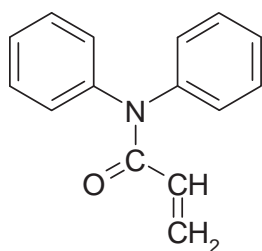
Key words:

N,N-diphenylacrylamide, parameters reactivity, activation energy, chemical shift, allocation energy.

Введение

Полимеры, получаемые на основе мономеров азотзамещенных акриламидов обладают рядом ценных физических и химических свойств. К указанным полимерам относится поли-N-дифенилакриламид (ПДФА), получаемый полимеризацией N-дифенилакриламида (ДФА). ПДФА обладает фоточувствительностью [1]. В литературе приводится мало сведений о гомо(со)полимеризации ДФА. В работе [2] исследовали радикальную полимеризацию ДФА с динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора и сополимеризацию его со стиролом. При полимеризации ДФА в растворе проявляется эффект автоускорения.

Объектом исследования в данной работе является N-дифенилакриламид (ДФА), в молекуле которого двойная связь сопряжена с карбонильной группой:



Обращение к этому мономеру обусловлено следующими обстоятельствами. *Во-первых*, изучение кинетики полимеризации новых мономеров и определение соответствующих констант является актуальной задачей в химии полимеров. *Во-вторых*, выяснение влияния типа растворителя на скорость полимеризации также является актуальной задачей исследования. *В-третьих*, мономер представляет практический интерес в плане получения на его основе полидифенилакриламида, обладающего фоточувствительными свойствами [1].

Настоящее исследование посвящено выполнению первых двух задач, причем для получения на-

иболее полной информации о полимеризации ДФА наряду с кинетическим использован и термодинамический метод. Ниже представлены результаты изучения кинетики и термодинамики полимеризации ДФА в растворе в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты в качестве инициатора.

Экспериментальная часть

ДФА получали по методике, приведенной в [1]. Температура плавления мономера после перекристаллизации составляла 86...87 °С. ДАК очищали двухкратной перекристаллизацией из этанола, не содержащего кислых примесей. После очистки он имел константы, совпадающие с литературными данными. Растворители очищали и сушили по известным методикам [3].

ЯМР ¹H спектры снимали на ЯМР-спектрометре BS-567A (80 МГц, растворитель – CCl₄, внутренний стандарт – гексаметилендисилоксан)

Тепловые эффекты реакции полимеризации ДФА измеряли на микрокалориметре ДМК-1-1 [3].

Методика проведения полимеризации сводилась к следующему: в ампулы объемом 10 мл, предварительно промытые хромовой смесью, дистиллированной водой и высушенные, помещали навеску мономера 0,58 г и инициатора 5,8 мг, приливали 5 мл растворителя. В качестве растворителя использовали предварительно осушенный толуол. Концентрация мономера составляла 0,52 моль/л, инициатора – 0,1 мас. %.

Ампулы продували сухим, очищенным азотом в течение 10 мин, после чего помещали в термостат при температуре от 66 до 80 °С. Через определенные промежутки времени (последовательно через каждые 15 мин) ампулы вынимали, содержимое каждой ампулы осаждали пятикратным объемом осадителя. В качестве осадителя использовали гексан. Полученный полимер отфильтровывали и определяли выход гравиметрическим методом.

Результаты и их обсуждение

Изучение полимеризации ДФА в растворе включало два аспекта: термодинамический и кинетический. В частности, в полимеризации мономера роль термодинамики заключалась в выяснении теоретической возможности протекания такой реакции в выбранных условиях. В общем случае теоретическую возможность полимеризации мономера определяют энтальпия – ΔH и энтропия – ΔS реакционной системы, входящие в уравнение вида:

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S, \quad (1)$$

где ΔG – свободная энергия Гиббса.

Чтобы ответить на вопрос, возможна ли полимеризация мономера, необходимо располагать значениями ΔH и ΔS . Энтальпия полимеризации ДФА, определенная нами в микрокалориметре, имеет значение 69,9 кДж/моль.

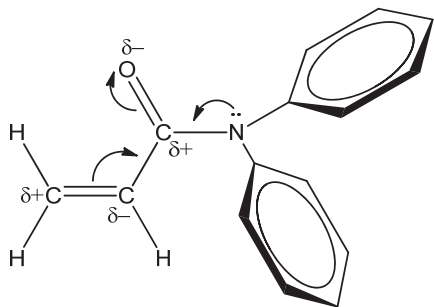
Из ур. (1) следует, что энергия Гиббса определяется не только значением энтальпийной составляющей, но и величиной энтропийного фактора ΔS . Для определения ΔS было использовано корреляционное соотношение вида

$$E_{\text{п}} = 7,28\Delta S - 97,25, \quad (2)$$

где $E_{\text{п}}$ – энергия активации полимеризации N-дифенилакриламида, равная 86,5 кДж/моль [3]. После подстановки искомой $E_{\text{п}}$ в ур. (2) получили значение ΔS , равное 26,3 кДж/(моль·К).

Таким образом, величина энергии Гиббса после подстановки в уравнение (1) найденных значений ΔH и ΔS , имеет отрицательное значение и, следовательно, с точки зрения термодинамики полимеризация ДФА возможна.

Величина энтальпии полимеризации ДФА оказалась меньше «теоретической», приводимой для этилена и равной 94 кДж/моль. Меньшее значение ДФА по сравнению с энтальпией полимеризации этилена обусловлено, вероятно, резонансной стабилизацией мономера за счет сопряжения двойной связи с карбонильной группой:



Двойная связь в ДФА находится в сопряжении с другой ненасыщенной группой (карбонильной). Такое сопряжение двойной связи с карбонильной группой приводит к поляризации этиленовой связи, к появлению избыточной электронной плотности на атоме углерода, связанном с карбонильной группой. Смещение облаков π -электронов двойной связи в сторону заместителя сопровождается уменьшением степени взаимного перекрывания облаков

π -электронов, при этом снижаются энергетические затраты на поляризацию двойной связи, облегчается ее раскрытие и следовательно, возрастает реакционная способность ДФА. Одновременно эффект сопряжения и стерический эффект снижают реакционную способность радикалов этого мономера. Из литературы известно, что сопряжение двойной связи с такими группами, как карбонильная или нитрильная в соответствующих мономерах приводит к резонансной стабилизации мономеров и понижению энтальпии их полимеризации [4].

Однако осуществление термодинамически возможной полимеризации ДФА будет зависеть от кинетических параметров, таких как концентрации мономера и инициатора, температуры, типа растворителя и т. д.

Существующие методы исследования кинетики полимеризации отличаются, прежде всего, способом определения скорости реакции. Так, для получения количественной информации о скорости полимеризации ДФА, в данной работе, наряду с общепринятым гравиметрическим, использовали калориметрический метод, основанный на измерении тепловыделения в ходе превращения мономера в полимер. Между скоростью полимеризации и скоростью тепловыделения в микрокалориметре имеется связь, определяемая выражением [4]:

$$r_p = \frac{q}{\Delta H},$$

где q – скорость тепловыделения, Дж/с; ΔH – теплота реакции полимеризации, Дж/моль; r_p – скорость полимеризации, моль/с.

На рис. 1 приведены типичные зависимости тепловыделения в реакции полимеризации ДФА при 70 °С в растворе толуола при различных концентрациях ДАК.

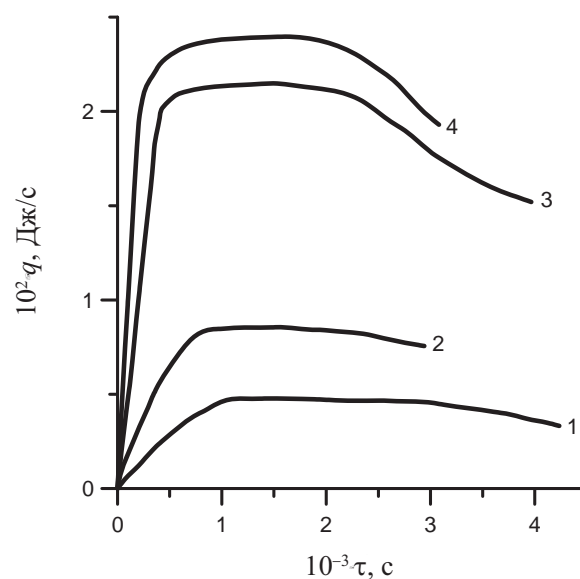


Рис. 1. Зависимость тепловыделения во времени, определенная при 70 °С и концентрации мономера 0,5 моль/л для различных концентраций ДАК: 1) 0,003; 2) 0,006; 3) 0,024; 4) 0,027 моль/л

Как видно из рис. 1, кривые тепловыделения имеют крутовосходящий начальный участок, а затем практически не меняются во времени. Такое изменение кривых может указывать на быстрое инициирование.

Ключевым вопросом при исследовании кинетики полимеризации является определение порядка скорости реакции по мономеру и инициатору. Так, по экспериментально определенным скоростям тепловыделения (рис. 1) построили график в координатах $\lg q - \lg C_{\text{и}}$, рис. 2.

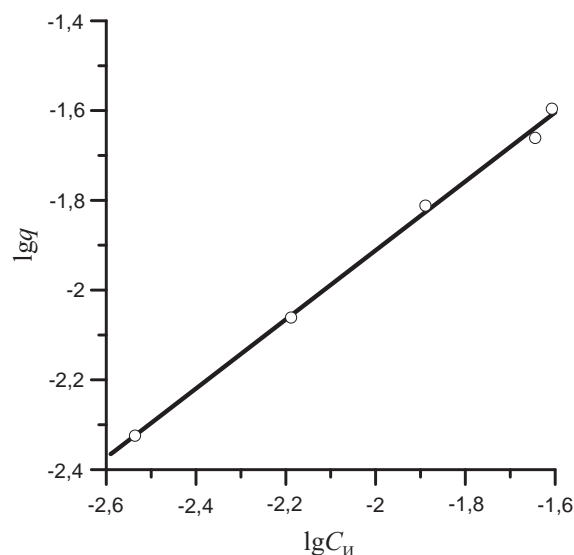


Рис. 2. Логарифмическая зависимость тепловыделения от исходной концентрации инициатора, определенная при 70 °С

Тангенс угла наклона этой прямой оказался равным 0,75. В дальнейшем были получены временные зависимости тепловыделения при полимеризации ДФА при изменении исходной концентрации последнего. Зависимость скорости тепловыделения от концентрации ДФА, рис. 3, также линейна.

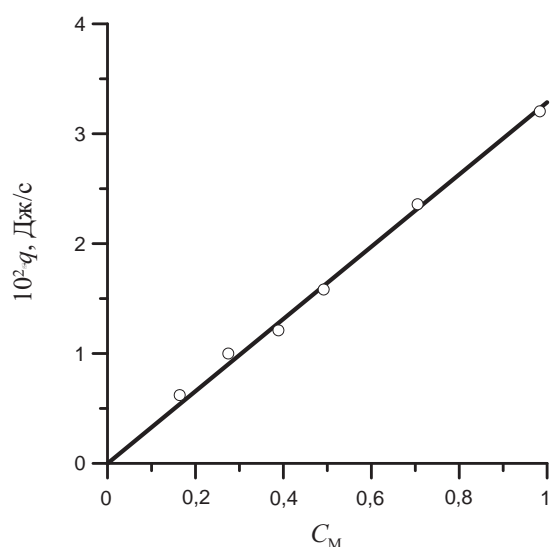


Рис. 3. Зависимость скорости тепловыделения от исходной концентрации ДФА при 70 °С

Тангенс угла наклона этой зависимости (рис. 3) равен единице. Таким образом, скорость радикальной полимеризации ДФА в растворе толуола при 70 °С определяется уравнением:

$$r_p = C_{\text{м}}^1 C_{\text{и}}^{0,75}. \quad (3)$$

Как видно из (3), имеет место отклонение от обычной зависимости скорости полимеризации ДФА от корня квадратного из концентрации ДАК. Вероятно, это обусловлено протеканием при полимеризации ДФА следующих реакций:

- второго порядка;
- первого порядка относительно полимерных радикалов.

Скорее всего это реакции передачи цепи на мономер и растворитель. Кроме того, при выяснении причин отклонения скорости полимеризации от теории нельзя не учитывать и диффузионный фактор. Теоретически [5] показано, что наличие диффузионного фактора приводит к уравнению, в котором показатель степени при концентрации инициатора варьируется от 0,5 до 0,8.

Для определения энергии активации полимеризации ДФА изучена кинетика реакции при различных температурах (рис. 4).

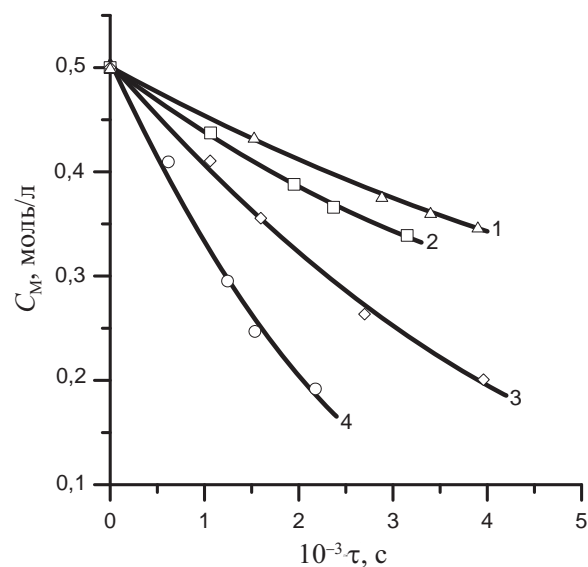


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ДФА при исходной концентрации ДАК $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л и различных температурах процесса: 1) 66; 2) 70,5; 3) 74,5; 4) 80 °С

Из рис. 4 видно, что температура реакции существенно влияет на скорость процесса. Установлено, что в координатах $\ln k - 1/T$ получается прямолинейная зависимость, по тангенсу угла наклона которой была определена энергия активации реакции, равная 86,5 кДж/моль.

Важным вопросом, решенным в данной работе, является влияние типа растворителя на скорость полимеризации ДФА. На рис. 5 показано влияние типа растворителя на конверсию мономера.

По углу наклона кривых, рис. 5, были определены константы скорости полимеризации ДФА, ко-

которые затем были использованы для поиска корреляции между логарифмами констант скорости реакции и значениями диэлектрической проницаемости растворителей (рис. 6).

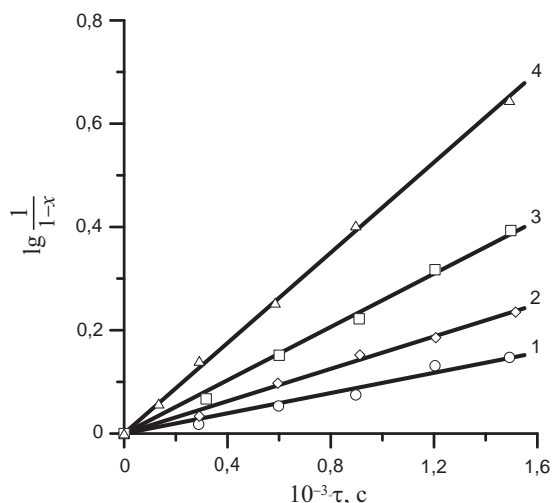


Рис. 5. Полулогарифмические кривые полимеризации ДФА в различных растворителях: 1) толуол; 2) дихлорэтан; 3) диметилформамид; 4) этанол

Из рис. 6 видно, что связь $\lg k$ с $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$ не является линейной, что свидетельствует об отсутствии корреляции между полярностью среды и скоростью реакции. Однако наблюдается определенная симбатность в изменении этих величин.

Несмотря на меньшую полярность этанола ($\mu=1,69$ Д) по сравнению с диметилформамидом ($\mu=3,82$ Д) константа скорости полимеризации в нем оказалась наибольшей. Частично это можно объяснить нерастворимостью полимера ДФА в спирте, в результате чего полимеризация в нем протекала в гетерогенных условиях. Кроме того, этанол образует n -комплексы, которые усиливают электрофильные свойства двойной связи мономера, что в конечном итоге приводит к росту скорости полимеризации ДФА.

Выводы

1. Термометрическим и гравиметрическим методами исследована кинетика радикальной поли-

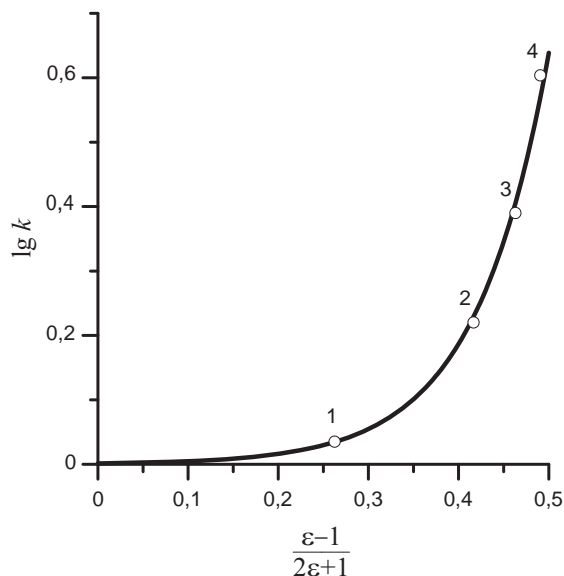


Рис. 6. Связь $\lg k$ с диэлектрической проницаемостью ϵ растворителей: 1) толуол; 2) дихлорэтан; 3) диметилформамид; 4) этанол

меризации N-дифенилакриламида в интервале температур от 66 до 80 °С в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты.

2. Определены порядки скорости реакции по мономеру и инициатору, энергия активации полимеризации и энтальпия системы. Показано, что в результате протекающих реакций переноса цепи на мономер и растворитель порядок реакции по инициатору больше теоретического. Меньшее значение энтальпии полимеризации дифенилакриламида по сравнению с энтальпией полимеризации этилена обусловлено, вероятно, резонансной стабилизацией мономера за счет сопряжения двойной связи с карбонильной группой.
3. Установлена взаимосвязь между константой скорости реакции и диэлектрической проницаемостью растворителя. Эта связь не является линейной, что свидетельствует об отсутствии корреляции между полярностью среды и скоростью реакции. Однако наблюдается определенная симбатность в изменении этих величин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N-акрилоилдифениламин как продукт для синтеза фоточувствительных материалов: а.с. 1051063 СССР. № 3360585/25-08; заявл. 25.12.81; опубл. 30.04.83, Бюл. № 40. – 1 с.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
3. Шепель О.М. Радикальная полимеризация N-дифенилакриламида: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1988. – 117 с.
4. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
5. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации. – М.: Наука, 2002. – 280 с.

Поступила 24.03.2011 г.